

# Photoinduced hydrogen atom transfer and control of photoreactivity in intramolecularly hydrogen bonded compounds

著者	Norikane Yasuo
内容記述	Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 2579, 2001.3.23
発行年	2001
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/5502">http://hdl.handle.net/2241/5502</a>

氏 名 (本 籍)	のり かね やす お 則 包 恭 央 (兵 庫 県)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 2579 号
学位授与年月日	平成 13 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	化学研究科
学 位 論 文 題 目	Photoinduced Hydrogen Atom Transfer and Control of Photoreactivity in Intramolecularly Hydrogen Bonded Compounds (分子内水素結合を有する化合物の光誘起水素原子移動と光反応性制御)
主 査	筑波大学教授 理学博士 新 井 達 郎
副 査	筑波大学教授 理学博士 菊 池 修
副 査	筑波大学教授 理学博士 池 田 龍 一
副 査	筑波大学教授 工学博士 鍋 島 達 弥

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

本論文は、光誘起水素原子移動反応と水素移動反応を活用した光反応の制御に関する研究をまとめたものである。分子内で水素結合を形成する化合物が光励起により、互変異性体を生成する反応は、レーザー色素や蛍光プローブへの応用研究も含めて励起三重項状態に関するものが主に行われている。一方、励起三重項状態における分子内水素原子移動についての報告は数が限られており、また、水素移動反応による他の反応部位の反応性制御についてはほとんど報告されていない。本研究の主要な部分では、分子内水素結合が炭素・炭素二重結合の光異性化反応に与える影響を検討する目的から、シス体、トランス体双方で分子内水素結合を有する化合物として2'-ヒドロキシカルコンの光化学的挙動について検討した。

第1章では、サリチル酸メチルの励起三重項状態における挙動を検討し、O-H...O分子内水素結合を持つ化合物が室温で断熱的な分子内水素原子移動を起こすことを見出し、その反応ダイナミクスを互変異性体の構造と反応のポテンシャル局面を実験的に決定して明らかにした。また、第2章では2'-ヒドロキシカルコンの分子内水素原子移動と光異性化のポテンシャル局面を過渡分光法や量子収率測定、さらに半経験的分子軌道法により明らかにした。すなわち、分子内水素結合を持たないカルコン、3'-、4'-ヒドロキシカルコン、および2'-メトキシカルコンはトランス体、シス体の間で相互に光異性化するが、分子内水素結合を持つ2'-ヒドロキシカルコンはシス体からトランス体へのみ光異性化を起こした。レーザー光分解により、シス体からもトランス体からも比較的長寿命の平面型三重項状態の過渡吸収が観測された。さらに、増感実験及び消光実験から、この三重項状態は、断熱的な水素原子移動により生じた互変異性体の三重項に帰属された。従って、2'-ヒドロキシカルコンは励起三重項状態において断熱的な水素原子移動をお越し、ポリエン型の構造になるためトランス体ではシス体に異性化できない。しかし、シス体から水素移動により生成したポリエン型の互変異性体は断熱的にトランス型に異性化し、基底状態への失活と逆水素移動を経て2'-ヒドロキシカルコンのトランス体を与える。この様に、2'-ヒドロキシカルコンは、分子内水素結合の効果により励起状態で二重結合のまわりの回転がシス体からトランス体への一方のみに起こることを明らかにし、反応のポテンシャルエネルギー局面を実験的に決定した。また、分子内水素結合の導入により、光反応性制御並びに光反応中間体の構造制御が可能であることを示した。さらに、第3章では2'-ヒドロキシカルコンの回転異性化を抑制したモデル化合物の光異性化と水素原子移動について検討

し、これらの化合物の光反応に及ぼす構造的な因子の影響を明らかにした。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文では、今までほとんど明らかでなかった三重項励起状態における断熱的な水素移動とそれを活用した光反応制御に関して研究し、水素結合並びに光誘起水素原子移動が光反応中間体の構造及び反応性制御に応用できることを化合物の合成から光反応性の検討及び高速分光を駆使した中間体の挙動の観測などから明らかにしたものである。特に、分子内水素結合を持つ化合物において、励起三重項状態で分子内水素原子移動が断熱的に起こること、並びに、分子内水素移動反応が炭素・炭素二重結合の光異性化反応をシス→トランスの一方向に制御しうることを、また、モデル化合物の光反応性の検討から、適切な分子設計により分子の光反応制御が可能なことを明らかにした。水素結合や水素移動は分子認識、高速光応答分子材料創製のために重要な概念を含む。さらに、本研究では、一つの光子の吸収で水素移動と二重結合の異性化が同時に起こることを明らかにした点は光子の効果の増幅の観点からも重要であり、本論文が有する意義は大変深く、今後の当該分野の発展に対する寄与は大きいと判断される。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。